



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-192777

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41M 5/38

G03G 7/00

(21)Application number : 10-011908

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.01.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI TAKASHI  
SUZUKI KATSUKI

## (54) RECORDING SHEET

(57)Abstract:

~~PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording sheet having a colorant receptive layer including an excellent water resistance to be easily formed with scarce crack at the time of coating and drying by obtaining an image sheet by an ink jet recording, thermal transfer recording or an electrophotographic recording.~~

~~SOLUTION: In the recording sheet comprising a colorant receptive layer on a support, the receptive layer is a water-soluble resin-cured film containing inorganic fine particles and a mordant. The sheet preferably has the colorant receptive layer obtained by coating the support with the fine particles and water soluble resin, giving a solution containing a crosslinker for crosslinking the resin and the mordant simultaneously with the coating or before the coated layer exhibits a falling drying speed and curing it.~~

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The sheet for record characterized by being the hardening film of a water soluble resin with which this color-material acceptance layer contains a non-subtlety particle and a mordant in the sheet for record with which the color-material acceptance layer is prepared on the base material.

[Claim 2] The sheet for record according to claim 1 which is the layer obtained by this color-material acceptance layer's applying the application liquid containing a non-subtlety particle and a water soluble resin on a base material, giving the solution which contains the cross linking agent which can construct a bridge in this water soluble resin, and a mordant before the layer which was this applied simultaneously with this application comes to show the falling rate of drying, and making it harden.

[Claim 3] The sheet for record according to claim 1 which is the layer obtained by carrying out a simultaneous application and making it harden on a base material where the barrier liquid (however, either [ at least ] the solution containing a cross linking agent or barrier liquid is made to contain a mordant) with which this color-material acceptance layer consists the application liquid containing a non-subtlety particle and a water soluble resin and the solution containing a cross linking agent of this cross linking agent and material which does not react is inserted.

[Claim 4] The sheet for record given in the claim 1 whose cross linking agent is a boron compound, or the term of either of 3.

[Claim 5] The sheet for record given in the claim 1 whose primary [ an average of ] particle diameter a non-subtlety particle is a silica particle 20nm or less, or the term of either of 4.

[Claim 6] The sheet for record given in the claim 1 whose water soluble resin is polyvinyl alcohol, or the term of either of 5.

[Claim 7] The sheet for record given in the claim 1 which has the weight ratio of a non-subtlety particle and a water soluble resin in the range of 1.5:1-10:1, or the term of either of 6.

[Claim 8] The sheet for record given in the claim 1 in which a color-material acceptance layer has 40 - 80% of voidage, or the term of either of 6.

[Claim 9] The sheet for record given in the claim 1 whose mordant is basic polymer, or the term of either of 8.

[Claim 10] The sheet for record given in the claim 1 which is an object for ink-jet record, or one term of 9.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the sheet for record which records a picture (it is a concept also including a character picture) etc. using color material. In order to form a picture sheet by ink-jet record, thermal transfer recording, electrophotography record, etc. especially, it is related with the sheet for record used advantageously.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the recording method and equipment which various information processing system was developed and fitted each information system are also developed and adopted with rapid development of the information industry. It is known that lightweight-izing and the miniaturization of equipment which the thermal-ink-transfer-printing recording method using an ink jet or the ink recording method using the plotter and melting type color material, or sublimated type color material uses are easy, and noise does not have them, either, and they are excellent also in operability and maintainability in such a recording method. Moreover, by such recording method, formation of a color picture is also easy. In addition, also by the record system of the conventional electrophotography method, colorization progresses, and the printer and copying machine in which full color \*\* is possible have been developed and commercialized by high resolution.

[0003] Although various kinds of methods are developed as an ink-jet method, there are three sorts, the method using the coloring matter solution (water color ink) which roughly divides and contains water-soluble coloring matter, the method using the coloring matter solution (oily ink) containing oil-soluble coloring matter, and the method of carrying out the thermofusion of the low melting point solid wax (wax ink) containing coloring matter, and using it. The mainstream is a type which uses water color ink. Any method is the method of forming a picture by the method of solidifying ink by making the front face of the sheet for ink record breathe out the particle drop of ink, and performing dryness or cooling after that.

[0004] A thermal-ink-transfer-printing method is roughly divided, and has two sorts of methods. The first method is the method (melting hot printing) of making the shape of a pattern carrying out melting of the ink layer to the ink sheet with which the ink layer of thermofusion nature was formed on the base material by carrying out heat impression from a base material side at the shape of a pattern, making the sheet for record imprinting the melting ink, and acquiring a picture. The second method is the method (heat-of-sublimation imprint) of performing heat impression from a base material side into thermal recording material in which the ink layer which consists of the resin and sublimability color of high softening temperature was formed on the base material, like the former, making a sublimation color sublimating to it in the shape of a pattern, making an ink picture imprinting on the sheet for record, and acquiring a picture. After giving an optical picture pattern to the electrified photoconduction layer by the electrophotography method, forming an electrostatic latent image and developing negatives with a toner subsequently, the method of imprinting a toner image on the sheet for record, and carrying out melting fixing of the toner with heat is in use.

[0005] On the other hand, it may be necessary to form a picture on a transparent sheet. In this

case, a transparent picture is imprinted on the sheet for transparent record using either of the above-mentioned methods using the bright film which prepared the transparent color-material acceptance (absorption) layer in the front face as a sheet for record. By forming a transparent picture on such a sheet for transparent record, the OHP film used instead of a slide, the film for a back light display used instead of a printing poster or the plotting board, the film for mother prints, etc. are created.

[0006] The sheet for record in which the picture (a transparent picture or light-transmission nature picture) was formed by the above-mentioned recording method (bright film), It is required for the color material which needs to show the hue excellent in the picture acquired, saturation, and lightness, and forms the picture further to have pasted the front face of the sheet for record firmly, and it is required that liquefied ink should be early absorbed when acquiring a minute picture, and neither an ink blot nor ink ~~\*\*\*\*\*~~ should be further generated in the case of ink-jet record etc.

[0007] In order to solve these troubles, various proposals are made from the former. For example, the sheet for record which becomes JP,57-14091,A and JP,61-19389,A from the stratum lucidum of a transparent base material, and the colloidal silica and the water soluble resin which were prepared on it is proposed. However, as for this stratum lucidum, since the particle of colloidal silica is too large and there are too many amounts of a water soluble resin, voidage big enough is not obtained, but for this reason, the above-mentioned sheet for record has the problem that ink rate of absorption large enough is hard to be shown.

[0008] Moreover, the sheet for record possessing the color-material acceptance layer which has the pore formed from the pseudo-boehmite particle is indicated by JP,2-276670,A and JP,3-281383,A. According to examination of this invention person, although this sheet for record showed high ink absorptivity, since the refractive index was high, that transparency high enough is not acquired made it clear.

[0009] The sheet for record which has the stratum lucidum which serves as a base material from the particle and water soluble resin of a synthetic silica and refractive indexes 1.44-1.55 which were prepared on it is indicated by JP,61-53598,A further again. A synthetic silica has a diameter of a primary particle usually exceeding 10nm, and an aggregated particle serves as particle size of several 100nm further. The sheet for record containing such a particle does not show a light transmittance high enough that such aggregated particles tend to be scattered [ therefore ] about in light. Furthermore, since a stratum lucidum is a big aggregated particle and it has comparatively many holes, generating of an ink blot or ink ~~\*\*\*\*\*~~ cannot fully be prevented.

[0010] The sheet for record with which the color-material acceptance layer which has the three-dimensional structure of the high voidage formed in JP,7-276789,A from the non-subtlety particle and the water soluble resin as a sheet for record which solves the above-mentioned problem was prepared on the transparent base material is proposed. It is supposed that suppression of the above-mentioned ink absorptivity and a color mixture blot is enough, and can acquire a picture with high resolution by this composition.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention sets it as the main purposes to offer the sheet for record equipped with the non-subtlety particle and water soluble resin which show high transparency and the outstanding color-material fixation nature, or the becoming color-material acceptance layer.

[0012] In addition, generally, the non-subtlety particle used in the color-material acceptance layer of the high voidage formed from a non-subtlety particle and a water soluble resin has a small particle, and its content of the particle in a color-material acceptance layer is also large. And when the application liquid containing the material for forming such a color-material acceptance layer was applied, while drying the application layer, it became clear by examination of this invention person that a cracking crack may occur. And especially this cracking crack became clear [ that it is also easy to generate when it dries at comparatively high temperature, in order to shorten the drying time ]. Although the method of making viscosity of the binder of application liquid comparatively high is proposed by JP,9-109545,A as a method of preventing

this cracking crack, since it is easy to generate application nonuniformity etc. and leads to the fall of the workability of application formation of a color-material acceptance layer by this method, it is not desirable. Moreover, this method cannot be said to be enough in the cracking crack prevention effect.

[0013] In order to prevent the cracking crack of the above-mentioned color-material acceptance layer, this invention person repeated examination, and the cracking crack of an application layer became clear [ generating at the stage shifting to decreasing drying ] in the middle of the dryness (i.e., constant rate drying), after applying the application liquid for color-material acceptance stratification on a base material. Based on this knowledge, this invention person repeated examination further and completed invention of the sheet for record which prepared it as early as possible as raised the film intensity of an application layer in the state of the constant rate drying before a decreasing drying state starts. This invention is indicated by the Japanese-Patent-Application-No. No. 296285 [ nine to ] specification. In addition, although the example which applied the silane coupling agent on the porous membrane, and gave water resistance was shown by this application, as a result of this invention person's repeating examination, also by applying a mordant simultaneously with a cross linking agent, it found out that waterproof improvement was possible and this invention was reached.

[0014] Therefore, it also sets it as the purpose that this invention can obtain a picture sheet by ink-jet record, thermal transfer recording, or electrophotography record, and offers the sheet for the record which has the color-material acceptance layer excellent in the water resistance which a cracking crack cannot generate easily at the time of application dryness, and can be formed simply.

[0015] Especially this invention can form a minute picture, without preventing the absorption nonuniformity of ink and generating an ink blot and ink \*\*\*\*\* by absorbing liquefied ink quickly, and it aims at offering the sheet for record equipped with the color-material acceptance layer excellent in the water resistance which can be formed simply suitable for especially ink-jet record, without a cracking crack occurring at the time of application dryness.

[0016]

[Means for Solving the Problem] this invention is in the sheet for record characterized by being the hardening film of a water soluble resin with which this color-material acceptance layer contains a non-subtlety particle and a mordant in the sheet for record with which the color-material acceptance layer is prepared on the base material. A color-material acceptance layer applies the application liquid containing a non-subtlety particle and a water soluble resin on a base material again, and this invention gives the solution which contains the cross linking agent which can construct a bridge in a water soluble resin, and a mordant before the layer which was applied simultaneously with the application comes to show the falling rate of drying, and is also in the above-mentioned sheet for record which is the layer obtained by making it harden, this invention is also in the above-mentioned sheet for record which is the layer obtained by carrying out a simultaneous application and making it harden on a base material where the barrier liquid (however, either [ at least ] the solution containing a cross linking agent or barrier liquid is made to contain a mordant) with which a color-material acceptance layer consists the application liquid containing a non-subtlety particle and a water soluble resin and the solution containing a cross linking agent of a cross linking agent and material which does not react again is inserted.

[0017] The desirable mode of the sheet for record of this invention is as follows.

- (1) A cross-linking agent is a boron compound (especially borax).
- (2) A non-subtlety particle is [ a primary / an average of / particle diameter ] a silica particle 20nm or less (preferably 10nm or less, especially the range of 3-10nm).
- (3) A water-soluble resin is polyvinyl alcohol or gelatin.
- (4) The weight ratio of a non-subtlety particle and a water soluble resin is in the range of 1.5:1-10:1 (non-subtlety particle : water soluble resin).
- (5) A color-material acceptance layer has 40 - 80% of voidage (especially 50 - 80% of voidage).
- [0018] (6) The sheet for record is an object for ink-jet record.
- (7) The coverage on the color-material acceptance layer of a cross-linking-agent content solution is 0.01 - 10 g/m<sup>2</sup> in the amount of cross-linking-agent conversions. It is in the range

(especially the range of 0.05 – 5 g/m<sup>2</sup>).

(8) A color-material acceptance layer has the three-dimensions network structure.

(9) A color-material acceptance layer has 30% or less of Hayes.

(10) The above-mentioned sheet for record for ink-jet record whose thickness of a color-material acceptance layer is 10–50 micrometers.

(11) The object for electrophotography or the sheet for the above-mentioned record for thermal recording whose thickness of a color-material acceptance layer is 0.1–10 micrometers.

(12) The mordant contained in a color-material acceptance layer is basic polymer.

[0019]

[Embodiments of the Invention] ~~The sheet for record of this invention has the basic composition which consists of a base material and a color-material acceptance layer formed on the base material, for example, can manufacture it as follows.~~

[0020] As a material which can be used as a base material, even if it uses transparent materials, such as plastics, you may use opaque material, such as paper. In this invention, it is desirable that a base material is a transparent base material or an opaque base material of a high gloss on an energize about the transparency of a color-material acceptance layer. As a material which can be used as a transparent base material, it is transparent and the material which has the property to bear the radiant heat when being used on OHP or a back light display is desirable. As such a material, cellulose esters, such as polyester; nitrocelluloses, such as a polyethylene terephthalate, a cellulose acetate, and a cellulose acetate butylate, and a polysulfone, a polyphenylene oxide, a polyimide, a polycarbonate, a polyamide, etc. can be mentioned. Polyester is desirable in these and especially polyethylene phthalate is desirable. About the thickness of a transparent base material, although there is especially no limit, its 50–200-micrometer thing is easy to deal with it and is desirable.

[0021] That in which the near front face in which a color-material acceptance layer is prepared has 40% or more of glossiness as an opaque base material of a high gloss is desirable. The above-mentioned glossiness is JIS. It is the value calculated by measuring according to the method of a publication to P-8142 (75-degree specular-gloss test method of paper and the paper board). As an example of the opaque base material of a high gloss, an art paper, coat paper, cast coated paper, Paper of high glosses, such as a baryta paper used for the base material for silver salt photographs etc.; Polyester, such as a polyethylene terephthalate (PET) Cellulose esters, such as a nitrocellulose, a cellulose acetate, and a cellulose acetate butylate Or a polysulfone, a polyphenylene oxide, a polyimide, a polycarbonate, The film of the high gloss which plastic film, such as a polyamide, was made to contain white pigments etc., and was made opaque (surface calender processing etc. is performed), Or the film with which the enveloping layer of the polyolefine which contains white pigments or is not contained was prepared in the front face of content plastics, such as the various above-mentioned papers, the above-mentioned transparent plastic film, or white pigments, can be mentioned. Furthermore, white-pigments content foaming polyester film (calcium content foaming PET which was made to contain an example and a polyolefine particle and formed the opening by extension) can also be mentioned. Moreover, the special kind paper in which the polyolefine coat paper (paper base material by which the white-pigments content polyolefine layer was prepared in the front face) currently generally used as a base material for silver salt photographs, or the metal vacuum evaporation layer was prepared can be used suitably. The paper base material in which the white-pigments content polyolefine layer was prepared especially, the polyester (preferably PET) film with which the white-pigments content polyolefine layer was prepared, white-pigments content polyester film, or white-pigments content foaming polyester film is desirable. Even if it attaches the thickness of an opaque base material, although there is especially no limit, a 50–200-micrometer thing is easy to deal with it and is desirable [ a limit ].

[0022] As a base material, you may use what performed corona discharge processing, a flame treatment, and UV irradiation processing.

[0023] ~~In case the application liquid containing a non-subtlety particle and a water soluble resin is applied on a base material, before the this applied layer comes to show the falling rate of, drying simultaneously with this application, as for the color-material acceptance layer of the~~

sheet for record of this invention, it is desirable that it is the layer which the water-soluble resin obtained by giving and stiffening the solution containing a cross-linking agent and a mordant on an application layer hardened by the cross-linking agent. □

[0024] Moreover, the color-material acceptance layer of the sheet for record of this invention can also be obtained by carrying out a simultaneous application and making it harden on a base material, where the barrier liquid (however, either [ at least ] the solution containing a cross linking agent or barrier liquid is made to contain a mordant) which consists the application liquid containing a non-subtlety particle and a water soluble resin and the solution containing a cross linking agent of a cross linking agent and material which does not react is inserted.

[0025] The polyvinyl alcohol which is the resin which has a hydroxyl as a hydrophilic structural unit as an example of a water soluble resin (PVA), A cellulose system resin [methyl cellulose (MC), an ethyl cellulose (EC), ], such as a hydroxyethyl cellulose (HEC) and a carboxymethyl cellulose (CMC), Chitins and starch; The polyethylene oxide which is the resin which has ether linkage (PEO), The polyacrylamide (PAAM) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) which are the resin which has polypropylene oxide (PPO), polyethylene-glycol (PEG), and polyvinyl-ether (PVE);, an amide group, and amide combination can be mentioned. Moreover, the polyacrylate which has a carboxyl group as a dissociative machine, maleic resin, an alginate, and gelatin can be mentioned.

[0026] As a non-subtlety particle, a silica particle, colloidal silica, a calcium silicate, a zeolite, a kaolinite, a halloysite, a muscovite, talc, a calcium carbonate, a calcium sulfate, a boehmite, a pseudo-boehmite, etc. can be mentioned, for example. What has a refractive index in the range of 1.40-1.60 from the point of not reducing transparency is desirable. A silica particle is desirable in these. Moreover, the first [ an average of ] particle diameter of a non-subtlety particle has a common thing 20nm or less (preferably 10nm or less, especially 3-10nm), and, as for a refractive index, it is desirable that they are the 1.45 neighborhoods.

[0027] By the hydrogen bond by the surface silanol group, for an adhesion and cone reason, particles can form the large structure of especially voidage, when especially the first [ an average of ] particle diameter is 10nm or less as mentioned above, and the ink absorption property of a silica particle improves. A silica particle is divided roughly into a wet method particle and a dry-process particle according to a manufacturing method. The method of the acidolysis of a silicate generating an active silica, carrying out the polymerization of this moderately in a wet method, carrying out flocking settling, and obtaining a water silica is in use. One dry process has a method in use of obtaining an anhydrous silica by the method (arc process) of carrying out heating hydride generation of the method (flame hydrolysis), silica sand, and corks by elevated-temperature gaseous-phase hydrolysis of halogenation silicon with an arc in an electric furnace, and oxidizing this with air. In the case of a silicic anhydride (anhydrous silica), especially voidage is easy to form the high three-dimensional structure and is desirable [ a silica ], although the water silica and anhydrous silica which are obtained by these methods have a difference in the density of a surface silanol group, the existence of a hole, etc. and show a property different, respectively. This reason is 2 5-8 pieces/nm, when the density of a surface silanol group is a water silica, although it is not clear. Mostly, when it is easy to condense a particle densely (aggregate) and it is one anhydrous silica, it is 2 2-3 pieces/nm. Since it is few, it is presumed that it is because it becomes \*\*\*\* flocculation (FUROKYU rate) and voidage becomes high structure.

[0028] When the kind of resin combined with a silica particle is important and it uses an anhydrous silica from a viewpoint of transparency, PVA, especially PVA of the degree of low saponification (the degree of saponification is 70 - 90% preferably) are suitable from the point of light-transmission nature as a water soluble resin. Although PVA has a hydroxyl group in a structural unit, this hydroxyl group and the silanol group of a silica particle front face make easy to form the three-dimensions network structure which forms hydrogen bond and makes the aggregated particle of a silica particle a chain unit, and it is thought that the color-material acceptance layer of the high structure of voidage is formed by this. Thus, not only the minute record which absorbs ink quickly by capillarity and has neither ink bleeding nor ink \*\*\*\*\* is possible, but the obtained porous layer can paste up firmly the color material in thermal



recording, and the toner in electrophotography record in ink-jet record. Color material and a toner permeate in the pore of a porous layer, the geometrical anchor effect which originates in the three-dimensions network structure as the result generates this reason, and it is understood that it is because this fixes color material etc. firmly. Moreover, since the rate of a non-subtlety particle increases, thermal resistance is high and the embossing-proof nature in electrophotography record also has the feature of being high.

[0029] The ratio (PB ratio : weight of the non-subtlety particle to the weight 1 of a water soluble resin) of a non-subtlety particle (preferably silica particle) and a water soluble resin has big influence also on the membrane structure of a color-material acceptance layer. If PB ratio becomes large, voidage, pore volume, and a surface area (per unit weight) will become large. If PB ratio exceeds 10, there is no effect over film intensity and the cracking crack at the time of dryness, on the other hand, less than by 1.5, an opening should tend to be closed by the resin, voidage will decrease, and ink absorptivity ability will fall. For this reason, the range of 1.5-10 is suitable for PB ratio. Like especially an OHP film, when touching the picture of the sheet for record in many cases directly by hand, a color-material acceptance layer needs to show sufficient film intensity. In this case, as for PB ratio, it is desirable that it is especially five or less, and in order to obtain high-speed ink absorptivity with an ink jet printer, as for PB ratio, it is desirable that it is two or more, and it is suitable that it is especially in the range of 2-5.

[0030] For example, when the first [ an average of ] particle diameter carries out application dryness of the application liquid which distributed completely [ PB ratio / 2-5 ] in solution an anhydrous silica and a water soluble resin 10nm or less, The three-dimensions network structure which makes the aggregated particle of a silica particle a chain unit is formed, 30nm or less and voidage can form 0.5 or more mL/g of pore specific volume 50% or more, and specific surface area can form [ average pore ] easily the porous membrane of the translucency 100m<sup>2</sup> / more than g.

[0031] The color-material acceptance layer of the sheet for record of this invention is a layer which the cross linking agent and the mordant were given to the layer (porous layer) which makes a principal component a non-subtlety particle and a water soluble resin, and the water soluble resin hardened by the cross linking agent. As for grant of a cross linking agent, it is desirable to be carried out before the application solution layer for porous-layer formation comes to show the falling rate of drying at the same time the above-mentioned application liquid for porous-layer formation is applied or. The cracking crack generated by this operation while the application layer of the application liquid for porous-layer formation dries can be prevented effectively. That is, before an application layer comes to show the falling rate of drying at the same time the above-mentioned application liquid for porous-layer formation was applied or, the film intensity of an application layer is immediately raised sharply by a cross-linking agent. content solution's permeating in an application layer, reacting promptly with the water-soluble resin in an application layer, and making a water soluble resin macromolecule-ize (hardening).

Consequently, the cracking crack generated at the time of dryness of the application layer of the above-mentioned application liquid for porous-layer formation can be prevented effectively.

[0032] As an example of the cross linking agent used for formation of the color-material acceptance layer of the sheet for record of this invention borax, a boric acid, and a borate (an example, an orthoboric salt, InBO<sub>3</sub>, and ScBO<sub>3</sub> —) YBO<sub>3</sub>, LaBO<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Co<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a diborate (an example, Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Co<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and a metaboric acid salt (an example —), LiBO<sub>2</sub>, calcium (BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, and NaBO<sub>2</sub> and KBO<sub>2</sub>; a tetraborate (example and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and 10H<sub>2</sub>O) and five borates (an example —) KB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O and calcium<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and 7H<sub>2</sub>O, CsB<sub>5</sub>O<sub>5</sub>, glyoxal, melamine formaldehyde (an example, a methylol melamine, alkylation methylol melamine), a methylolurea, a resol resin, the poly isocyanate, etc. can be mentioned. Borax, a boric acid, or a borate is desirable in these. Since using it combining polyvinyl alcohol as a water soluble resin causes crosslinking reaction promptly, borax, a boric acid, and a borate have it. [ desirable ]

[0033] When using gelatin as a water soluble resin, the following compound known as a hardening agent of gelatin can be used as a cross linking agent. Aldehyde system compounds, such as formaldehyde, glyoxal, and a glutaraldehyde; A diacetyl, Ketone system compounds, such as a



cyclo 2,4-pentanedione; screw (2-chloro ethylurea)-2-hydroxy - 4, 6-dichloro-1,3,5-triazine, Activity halogenated compounds, such as 2 and 4-dichloro-6-S-triazine sodium salt; A divinyl sulfonic acid, A 1, 3-vinyl sulfonyl-2-propanol, N, and N'-ethylene screw (vinyl sulfonyl acetamido), Activity vinyl compounds, such as 1, 3, and 5-thoria chestnut roil-hexahydro-S-triazine; A dimethylolurea, N-methylol compounds, such as a methylol dimethylhydantoin; The isocyanate system compound; U.S. patent specification No. 3017280, such as 1 and 6-hexamethylene di-isocyanate, Aziridine system compound; indicated by 2983611 Ethylene imino \*\* compounds, such as an epoxy system compound; 1, such as carboxy imide system compound; glycerol triglycidyl ether indicated by U.S. patent specification No. 3100704, 6-hexamethylene-N, and N'-screw ethylene urea; Mucocloric acid, Halogenation carboxy aldehyde system compounds, such as a muco phenoxy crawl acid; dioxane system compound; chromium alum, such as 2 and 3-dihydroxy dioxane, potash alum, a sulfuric-acid zirconium, a chromium acetate, etc. In addition, two or more sorts can be combined and these hardening agents (cross linking agent) can also be used, even if independent.

[0034] The solution of a cross linking agent dissolves a cross linking agent in water and/or the organic solvent, and is prepared. The cross-linking-agent concentration in a cross-linking-agent solution has 0.05 - 10 desirable % of the weight, and its 0.1 - 7 % of the weight is especially desirable. Generally as a solvent of a cross linking agent, water is used. as an organic solvent, if a cross linking agent dissolves, it can be used arbitrarily, for example, ester, toluene, such as ketone; methyl acetate, such as alcoholic; acetones, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, and a methyl ethyl ketone, and ethyl acetate, etc. is aromatic — halocarbon system solvents, such as the ether, such as a solvent; tetrahydrofuran, and a dichloromethane, etc. can be mentioned

[0035] In addition, in this invention, water resistance is raised by applying a mordant with a cross linking agent. If a mordant is added in the application liquid for porous-layer formation, although condensation may be produced for the cation nature of the anion charge of the front face of non-subtlety particles, such as a silica, and a mordant, each is prepared as an independent solution, if the method of applying is used, there will be no worries about condensation of non-subtlety particles, such as a silica, and the selection range of a mordant will spread.

[0036] As a mordant, an amide group, an imido basis, the 1st class amino group, the 2nd class amino group, It is a compound containing at least one sort of cation machines chosen from the 3rd class amino group, the 1st class ammonium-salt machine, the 2nd class ammonium-salt machine, the 3rd class ammonium-salt machine, and a quarternary-ammonium-salt machine. as the example Polyvinylbenzyl trimethylammoniumchloride, polydiallyldimethylammoniumchloride, Polymethacryloyloxyethyl-beta-hydroxyethyl dimethylammoniumchloride, A poly dimethylaminoethyl methacrylate hydrochloride, polyethylene RENIMIN, The poly allylamine, the poly allylamine hydrochloride, a polyamide-polyamine resin, cation-ized starch, a dicyandiamide formalin condensate, a dimethyl-2-hydroxypropyl ammonium-salt polymerization object, etc. can be mentioned. As for molecular weight, 1000 to about 20000 are [ these compounds ] desirable. There is an inclination for molecular weight to become insufficient [ less than 1000 / water resistance ], or more by 200000, viscosity becomes high and handling fitness becomes poor.

[0037] When the application liquid (application liquid for porous-layer formation) which makes a principal component a non-subtlety particle and a water soluble resin is applied on a base material on the occasion of manufacture of the sheet for record of this invention, it is desirable to use the method of giving a cross linking agent so that this application layer may not cause a cracking crack, raising the film intensity of an application layer promptly, and giving a mordant simultaneously and raising water resistance. Or [ it applies the solution which contains a cross linking agent and a mordant in fact simultaneously with the application of the application liquid which makes a principal component a non-subtlety particle and a water soluble resin (it is desirable to make the barrier liquid which consists of a cross linking agent and material which does not react intervene between the solutions containing the application liquid and the cross linking agent which make a principal component a non-subtlety particle and a water soluble resin in this case, and a mordant.) ] In addition, or it may make barrier liquid contain a mordant in this case, after applying the application liquid which makes a principal component a non-subtlety

particle and a water soluble resin, it is desirable to use the method of giving the solution which contains a cross linking agent and a mordant promptly.

[0038] Next, after applying the application liquid (application liquid for porous-layer formation) which makes a principal component a non-subtlety particle and a water soluble resin, before the application layer comes to show the falling rate of drying, how to give the solution which contains a cross linking agent and a mordant promptly is explained.

[0039] the application liquid for porous-layer formation — for example, the silica particle of 10nm or less of first [ an average of ] particle diameters — underwater — adding (an example — ) A high-speed rotation wet colloid mill (an example, KUREA mix (product made from Em Technique)) is used ten to 20% of the weight. For example, after carrying out distribution for 20 minutes (preferably for 10 – 30 minutes) on condition that high-speed rotation of 10000rpm (preferably 5000 – 20000rpm), Polyvinyl alcohol solution (for example, it is set to PVA of about 1/3 weight of a silica like) can be added, and it can obtain by distributing on the still more nearly same conditions as the above. Thus, the obtained application liquid is a uniform sol and can obtain the porous layer which has the three-dimensions network structure by forming this on a base material by the following method of application.

[0040] The application of the application liquid for porous-layer formation can carry out the application liquid which added the antistatic agent etc. further by request and was obtained by applying on a base material (film). An application can be performed by the well-known methods of application, such as for example, an extrusion die coating machine, an air doctor coating machine, a bread coating machine, a rod coating machine, a knife coating machine, a squeeze coating machine, a reverse roll coater, and a bar coating machine.

[0041] After the application of the application liquid for porous-layer formation, before the application layer comes to show the falling rate of drying, the solution containing the cross linking agent and mordant of this invention is applied on an application layer by the same method as the above-mentioned application liquid for porous-layer formation, it can dry and the color-material acceptance layer by which this invention was hardened can be obtained. In addition, you may give the solution containing a cross linking agent and a mordant by the method of a spray etc.

[0042] Before the above-mentioned application layer comes to show the falling rate of drying, the constant rate of drying which is for several minutes after immediately after an application, and is the phenomenon in which the content of the solvent in an application layer decreases in proportion to time in the meantime is usually shown. Time to show such the constant rate of drying is indicated by the chemical engineering handbook (707-712 pages, the Maruzen Co., Ltd. issue, October 25, Showa 55).

[0043] After the application of the application liquid for porous-layer formation, the color-material acceptance layer of the sheet for record of this invention is preferably manufactured by giving the solution containing a cross linking agent and a mordant by the method of an application or a spray, while this application layer shows the constant rate of drying. Generally dryness after an application of the application liquid for porous-layer formation is performed at 50-180 degrees C for 0.5 – 10 minutes (especially for 0.5 – 5 minutes). Although this drying time naturally changes with coverages, the above-mentioned range is suitable for it.

[0044] A cross linking agent and a mordant can also be introduced into the application layer of the application liquid for porosity formation flooding the base material which has this application layer with the solution which contains a cross-linking agent and a mordant within the period the application layer indicates the constant rate of drying to be at the application layer of the application liquid for porous-layer formation, or by carrying out the spray application of the solution which contains a cross linking agent and a mordant in an application layer. Although the well-known methods of application other than the above-mentioned method, such as a curtain flow coater, an extrusion die coating machine, an air doctor coating machine, a bread coating machine, a rod coating machine, a knife coating machine, a squeeze coating machine, a reverse roll coater, and a bar coating machine, can be used on the occasion of the application of the application liquid containing a cross linking agent and a mordant, it is desirable to use how a coating machine does not contact an application layer directly using an extrusion die coating

machine, a curtain flow coater, a bar coating machine, etc.

[0045] The coverage on the color-material acceptance layer of the application liquid containing a cross linking agent and a mordant is 0.01 - 10 g/m<sup>2</sup> by cross-linking-agent conversion. The range is common and it is 0.05 - 5 g/m<sup>2</sup>. The range is desirable. After the application of the application liquid containing a cross linking agent and a mordant, generally an application layer is heated for 0.5 - 30 minutes at 40-180 degrees C, and dryness and hardening are performed. It is desirable to heat in 1 - 20 minutes at 40-150 degrees C. For example, when using borax and a boric acid as a cross linking agent, it is desirable to perform heating at 60-100 degrees C for 5 - 20 minutes.

[0046] Next, how to apply the solution which contains a cross-linking agent and a mordant simultaneously with the application of the application liquid (application liquid for porous-layer formation) which makes a principal component the non-subtlety particle and water-soluble resin, which are the another formation method of the color-material acceptance layer of the sheet for record of this invention is explained. This method can be acquired when it carries out the simultaneous application of the solution containing the application liquid for porous-layer formation and a cross-linking agent, and a mordant on a base material as the application liquid for porous-layer formation contacts a base material, and it stiffens it. The simultaneous application of the solution containing the application liquid for porous-layer formation and a cross linking agent, and a mordant can be performed by the method of application which uses for example, an extrusion die-coating machine and a curtain-flow coater, for example. Generally dryness after a simultaneous application (multistory application) is performed by heating an application layer for 0.5 - 10 minutes at 40-150 degrees C, and an application layer is hardened. It is desirable to heat a hardening layer for 0.5 - 5 minutes at further 40-100 degrees C. For example, when using borax and a boric acid as a cross linking agent, it is desirable to heat for 5 - 20 minutes at 60-100 degrees C.

[0047] When the above-mentioned multistory application is performed for example, by the extrusion die coating machine, multistory is formed before two sorts of application liquid moves to the delivery-neighborhood of an extrusion die coating machine, i.e., a base material top. And since crosslinking reaction already tends to occur by the interface of a bilayer in case the application layer (multistory) of a bilayer moves to a base material, it becomes easy to generate thickening by mixture of \*\*\*\* application liquid near the delivery of an extrusion die coating machine, and trouble may be caused to application operation. Therefore, in case the above-mentioned simultaneous application is performed, it is desirable to apply it simultaneous three layers with the application of the solution containing the application liquid for porous-layer formation and a cross linking agent, and a mordant, as barrier \*\*\*\* (interlayer liquid) which serves as a cross linking agent from the material which does not react further is made to intervene between both application liquid. Barrier \*\*\*\* should just choose what does not react with a cross linking agent but can form a liquid membrane. For example, minute amount \*\*\*\* solution and water can be mentioned for a cross linking agent and the water soluble resin (it is used as a thickener) which does not react. As an example of the polymer used in consideration of application nature, a hydroxypropyl methyl cellulose, a methyl cellulose, a hydroxyethyl methyl cellulose, a polyvinyl pyrrolidone, gelatin, etc. can be mentioned. In addition, this barrier \*\*\*\* can also be made to contain a mordant as mentioned above.

[0048] The obtained color-material acceptance layer can raise surface smooth nature, transparency, and paint film intensity after application dryness by letting between roll nips pass under heating pressurization using a super calender, a gross calender, etc. However, decline in voidage needs to perform such processing by setting up few conditions in order to reduce voidage (namely, in order for ink absorptivity to fall).

[0049] Since the thickness of the color-material acceptance layer obtained as mentioned above needs to have the absorption capacity which absorbs all drops in the case of ink-jet record, it is necessary to determine this in connection with the voidage of a paint film. For example, the amount of ink is 2.8 nL(s)/mm. If it is the case where voidage is 60%, film about 15 micrometers or more is needed for thickness. When this point is taken into consideration, as for a color-material acceptance layer, in ink-jet record, it is desirable to have the thickness of the range of

10-50 micrometers. Since color material or a toner is adsorbed on a front face, in the case of thermal ink transfer printing or an electrophotography method, a thin film is enough, and, as for a color-material acceptance layer, it is desirable to it to have 0.1-10-micrometer thickness.

[0050] A single material is sufficient as the non-subtlety particle and water soluble resin which mainly constitute a color-material acceptance layer, respectively, and the mixed stock of two or more materials is sufficient as them. Moreover, the color-material acceptance layer may contain an acid and alkali as various kinds of mineral and a PH regulator, in order to raise the dispersibility of a particle in addition to it, although it mainly consists of the above-mentioned inorganic particle and a water soluble resin. Moreover, you may use various kinds of surfactants for the purpose which raises application aptitude and surface quality. In order to suppress surface triboelectrification and exfoliation electrification, or in order to adjust surface electric resistance in a xerography, the metallic-oxide particle with a surfactant with ion conductivity or electronic conductivity may be included. Moreover, various kinds of mat agents for the purpose which reduces a surface friction property may be included. Furthermore, various kinds of antioxidants for the purpose which suppresses degradation of color material again, the ultraviolet ray absorbent, and the singlet-oxygen quencher may be included.

[0051] Moreover, an adhesive property may be raised between a color-material acceptance layer and a base material, or undercoat may be prepared on a base material for the purpose of adjusting electric resistance. In addition, in order to prepare only in one side of a base material and to suppress deformation of curl of the sheet for record etc., you may prepare a color-material acceptance layer in both sides of a base material. You may prepare an antireflection film, in order to raise light-transmission nature to the opposite side or both sides by the case where it uses by OHP etc., when preparing a color-material acceptance layer only in one side of a base material.

[0052]

[Example]

[0053] [Example 1] By the following method, the sheet equipped with the color-material acceptance layer for ink-jet record was produced.

[0054]

[Table 1]

(1) ~~Composition of the application liquid for porous-layer (front [ bridge formation ] color-~~ material acceptance layer) formation (all the values of the weight section which shows the loadings of all the following application liquid express a solid content or a nonvolatile matter)

\*\* Anhydrous silica particle (primary [ an average of ] particle diameter : 7nm, a 10 weight section surface silanol group : 2-3 pieces/nm<sup>2</sup>, a refractive index : 1.45, a tradename : Aerosil 300 (product made from Japanese Aerosil))

\*\* Polyvinyl alcohol (4000 the degree of saponification : 81.8%, 3.3 weight section polymerization degree : tradename-VA440 (Kuraray Co., Ltd. make))

\*\* Ion exchange water The 136.0 weight sections. [0055] \*\* Add a silica particle in the ion exchange water (73.3 weight sections) of \*\*. polyvinyl alcohol solution (what was dissolved in the remainder 62.7 weight section of ion exchange water) after making it distribute for 20 minutes on condition that 10000rpm using a high-speed rotation wet colloid mill (KUREA mix (product made from Em Technique)) — in addition, it distributed on the still more nearly same conditions as the above, and the application liquid for porous-layer formation was obtained

[0056] An extrusion die coating machine is used for the front face of the lamination paper for the photographic printing papers with a thickness of 200 micrometers for the above-mentioned application liquid, and it is 200 cc/m<sup>2</sup>. It applied by the coverage and dried for 3 minutes at 80 degrees C (wind speed of 3m/second) by the hot air drying equipment. The application layer showed this period and the constant rate of drying. After the dryness for these 3 minutes, immediately, this application layer was made to flood with the borax content solution of following (2) for 1 second, and it dried for 10 minutes at 80 degrees C. Thereby, dryness thickness formed the color-material acceptance layer which is 27 micrometers.

[0057]

[Table 2]

(2) Borax content solution \*\* borax 1 weight section \*\* surfactant The 0.2 weight sections (tradename : F-144D, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

\*\* Diaryl dimethylanmonium chloride and 2 oxidization The 1.4 weight sections Sulfur copolymerization object \*\* ion exchange water The 97.4 weight sections. [0058] In the borax content solution of the [example 2] example 1, the sheet for ink-jet record was similarly produced instead of diaryl dimethylanmonium chloride and the sulfur dioxide copolymerization object except having used the poly allylamine.

[0059] In the borax content solution of the [example 3] example 1, the sheet for ink-jet record was similarly produced instead of diaryl dimethylanmonium chloride and the sulfur dioxide copolymerization object except having used the dimethyl-2-hydroxypropyl ammoniumchloride polymerization object.

[0060] [Example 4] The sheet for ink-jet record was produced by the following method.

[0061]

[Table 3]

Application liquid \*\* hydroxypropyl methyl cellulose for interlayer formation The 5.5 weight sections (metro-ZU 90SH; viscosity great 100000 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)) \*\* surfactant (tradename : F-144D 2.0 weight section Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) \*\* ion exchange water The 992.5 weight sections. [0062] In the example 1, the application liquid for porosity formation, and simultaneous three layers of cross-linking-agent solutions were applied by making the above-mentioned application liquid for interlayer formation into an interlayer. The side which touches a base material using extrusion DAIKO-TA - with the delivery of three slits to application liquid 200 cc/m<sup>2</sup> for porosity formation, application liquid 30 cc/m<sup>2</sup> for interlayer formation, and cross-linking-agent solution 15 cc/m<sup>2</sup> Simultaneous three layers were applied by the coverage, and it dried for 10 minutes at 80 degrees C. Thereby, thickness formed the color-material acceptance layer which is 27 micrometers.

[0063] In the [example of comparison] example 1, except that a borax content solution did not contain diaryl dimethylanmonium chloride and a sulfur dioxide polymerization object, the sheet for ink-jet record was produced similarly.

[0064] About the sheet for ink-jet record obtained by [evaluation of sheet for ink-jet record] above, the ink-jet record aptitude was evaluated by the following measuring methods.

(1) Parallel ray permeability was measured using the Hayes hazemeter (product made from HGM-2DP; SUGA Testing machine), and Hayes was measured. In addition, Hayes measured the color-material acceptance layer using the sheet for record formed and obtained instead of the lamination paper for the photographic printing papers used as a base material in each example and the example of comparison on the polyethylene-terephthalate film with a thickness of 100 micrometers, in order to make the measurement easy.

[0065] (2) The average was calculated by having measured using the voidage mercury porosimeter (tradename : pore sizer 9320-PC2, Shimadzu Make), and having obtained the voidage distribution.

(3) About glossiness each sheet for record, glossiness was measured according to the method of a publication to JIS-P-8142 (75-degree specular-gloss test method of paper and the paper board).

[0066] (4) With the ink rate-of-absorption ink jet printer (tradename-M-700C, made in SEIKO EPSON), Y (yellow), M (Magenta), C (cyanogen), K (black), B (blue), G (green), and R (red) to the sheet for record carried out solid printing, the contact press of the paper was carried out just behind it (after about 10 seconds), and it judged as follows by the existence of the imprint to the paper of ink.

AA: Some ink was not imprinted by paper.

CC: Some ink was imprinted by paper.

[0067] (5) Generating each sheet for record of a cracking crack was observed visually, and it evaluated as follows according to the existence of the cracking crack generated on the front face, and its size.

AA: The cracking crack of the length beyond CC:3mm as which the cracking crack of the length which is BB:1-2mm as which a cracking crack is not regarded is regarded is seen. [0068] (6) The

print pattern same on the sheet for record was made to form using the same printer as measurement of waterproof ink rate of absorption, and it dipped underwater for 1 minute after 3-hour neglect, and the flow condition of ink was observed visually and evaluated as follows.

AA: — BB: to which a color did not flow at all — CC: color to which a color flows on the whole and the depth of shade is thin is flowing nearly completely [0069] The result of the above-mentioned evaluation is shown in the 1st following table.

[0070]

[Table 4]

1st Table ..... \*\*\*\*\* . \*\*[[ \*\* -  
 \*\* \*\*\*\*\* . \*\*\*\* \*\* . \*\*\*\*\* ||\*\*\*\*(1) The \*\*\*\* method The \*\*\*\* method The \*\*\*\* method  
 \*\*\*\*\* \*\* \* ..... \*\*\*\* [ \*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\*-\*\*\*\*\* . \*\*\*\* [ impress .  
 \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\*-\*\*\*\*\* . \*\*\*\* [ \*\*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\*-\*\*\*\*\*.  
 \*\*\*\* [ \*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* . \*\*\*\* ..... ” \*\*\*\*\* . \*\*\*\* [ \*\* . \*\*\*\*\* .  
 \*\*\*\*\* . \*\*\*\* ..... [0071]

[Effect of the Invention] The sheet for record equipped with the color-material acceptance layer of this invention can absorb liquefied ink early especially in ink-jet record, and a minute picture without an ink blot or ink \*\*\*\*\* not only can obtain it, but it can form simply the high-definition picture which was excellent in water resistance in the color-material acceptance layer which is a porous layer, without causing generating of a cracking crack. Moreover, since it excels in the absorptivity of the color-material acceptance layer of the record sheet of this invention, and blot prevention, also in the various recording methods of thermal transfer recording or electrophotography record, the adhesive property of color material or a toner improves. Therefore, it can be said that the sheet for record of this invention is a sheet for record which fitted the various record methods and was excellent in productivity.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-192777

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00 B
5/38		G 0 3 G 7/00 1 0 1 J
G 0 3 G 7/00	1 0 1	B 4 1 M 5/26 1 0 1 H

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-11908	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月5日	(72) 発明者	小林 孝史 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 勝喜 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録、熱転写記録又は電子写真記録により画像シートを得ることができ、そして、塗布乾燥時にヒビ割れが発生しにくく、簡易に形成することができる耐水性に優れた色材受容層を備えた記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に色材受容層が設けられている記録用シートにおいて、該色材受容層が無機微粒子と媒染剤とを含む水溶性樹脂の硬化膜である記録用シートであり、この記録用シートは、無機微粒子及び水溶性樹脂を含む塗布液を支持体上に塗布し、該塗布と同時に、あるいは該塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該水溶性樹脂を架橋できる架橋剤と媒染剤とを含む溶液を付与し、硬化させることにより得られた色材受容層を持つことが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層が設けられている記録用シートにおいて、該色材受容層が無機微粒子と媒染剤とを含む水溶性樹脂の硬化膜であることを特徴とする記録用シート。

【請求項2】 該色材受容層が、無機微粒子及び水溶性樹脂を含む塗布液を支持体上に塗布し、該塗布と同時に、あるいは該塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該水溶性樹脂を架橋できる架橋剤と媒染剤とを含む溶液を付与し、硬化させることにより得られた層である請求項1に記載の記録用シート。

【請求項3】 該色材受容層が、無機微粒子及び水溶性樹脂を含む塗布液と、架橋剤を含む溶液とを、該架橋剤と反応しない材料からなるバリアー液（但し、架橋剤を含む溶液もしくはバリアー液の少なくとも一方に媒染剤を含む溶液）を挟んだ状態で支持体上に同時塗布し、硬化させることにより得られた層である請求項1に記載の記録用シート。

【請求項4】 架橋剤がホウ素化合物である請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の記録用シート。

【請求項5】 無機微粒子が、平均1次粒子径が20nm以下のシリカ微粒子である請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載の記録用シート。

【請求項6】 水溶性樹脂がポリビニルアルコールである請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載の記録用シート。

【請求項7】 無機微粒子と水溶性樹脂との重量比が1.5:1~10:1の範囲にある請求項1乃至6のうちのいずれかの項に記載の記録用シート。

【請求項8】 色材受容層が40~80%の空隙率を有する請求項1乃至6のうちのいずれかの項に記載の記録用シート。

【請求項9】 媒染剤が塩基性ポリマーである請求項1乃至8のうちのいずれかの項に記載の記録用シート。

【請求項10】 インクジェット記録用である請求項1乃至9のいずれかの項に記載の記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、色材を用いて画像（文字画像も含む概念である）などを記録する記録用シートに関するものである。特に、インクジェット記録、熱転写記録及び電子写真記録等によって画像シートを形成するために有利に用いられる記録用シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、また、それぞれの情報システムに適した記録方式及び装置も開発され、採用されている。このような記録方式の中で、インクジェットあるいはブロッタを用いたインク記録方式、および溶融型色材あるいは昇華型色材を用いた感熱転写記録方式

が、使用する装置の軽量化とコンパクト化が容易で、騒音もなく、操作性、保守性にも優れていることが知られている。また、このような記録方式ではカラー画像の形成も容易である。なお、従来の電子写真方式の記録システムでもカラー化が進み、高解像度でフルカラーが可能なプリンタや複写機が開発され、商品化されてきている。

【0003】インクジェット方式としては各種の方式が開発されているが、大きく分けて水溶性色素を含む色素溶液（水性インク）を用いる方法、油溶性色素を含む色素溶液（油性インク）を用いる方法、そして色素を含有する低融点固形ワックス（ワックスインク）を熱溶解させて用いる方法の三種がある。主流は水性インクを使用するタイプである。何れの方法も、インク記録用シートの表面にインクの微粒滴を吐出させ、その後、乾燥もしくは冷却などを行なうことにより、インクを固化させる方法によって画像を形成する方法である。

【0004】感熱転写方式は、大きく分けて二種の方式がある。第一の方式は、支持体上に熱溶解性のインク層が形成されたインクシートに支持体側からパターン状に熱印加することにより、インク層をパターン状に溶解させ、その溶解インクを記録用シートに転写させて画像を得る方法（溶解熱転写）であり、第二の方式は、支持体上に高軟化点の樹脂と昇華性染料とからなるインク層を形成した感熱記録材料に、前者と同様に支持体側からの熱印加を行ない、パターン状に昇華染料を昇華させて、インク画像を記録用シート上に転写させて画像を得る方法（昇華熱転写）である。電子写真方式では、帯電した光導電層に光画像パターンを与えて静電潜像を形成し、次いでトナーで現像した後に、トナー像を記録用シートに転写し、熱でトナーを溶融定着する方法が主流である。

【0005】一方、透明シート上に画像を形成する必要がある場合がある。この場合には、記録用シートとして、表面に透明な色材受容（吸収）層を設けた透明フィルムを用い、上記の方法のいずれかを利用して透明記録用シート上に透明画像を転写する。このような透明記録用シート上に透明画像を形成することにより、例えば、スライドの代わりに使用されるOHPフィルム、印刷ボスターや表示板の代わりに使用されるバックライトディスプレイ用フィルム、及び第二原図用フィルム等が作成される。

【0006】上記の記録方式で画像（透明画像、あるいは光透過性画像）が形成された記録用シート（透明フィルム）は、得られる画像が優れた色相、彩度、明度を示す必要があり、さらに画像を形成している色材が記録用シートの表面に強固に接着していることが必要であり、さらにインクジェット記録の場合では、精細な画像を得る上で、液状インクを早く吸収し、インクしみやインク溜まりを発生しないこと等が要求される。

【0007】これらの問題点を解決するために、従来から様々な提案がなされている。例えば、特開昭57-14091号公報および特開昭61-19389号公報には、透明支持体と、その上に設けられたコロイダルシリカと水溶性樹脂との透明層からなる記録用シートが提案されている。しかしながら、この透明層は、コロイダルシリカの粒子が大きすぎ、また水溶性樹脂の量が多過ぎるため十分に大きな空隙率が得られず、このため上記記録用シートは十分に大きいインキ吸収速度を示しにくいという問題がある。

【0008】また、特開平2-276670号公報および特開昭3-281383号公報には、擬ペーライト微粒子から形成された細孔を有する色材受容層を具備した記録用シートが開示されている。本発明者の検討によれば、この記録用シートは高いインキ吸収性を示すものの、屈折率が高いため、十分に高い透明度が得られないことが判明した。

【0009】さらにまた、特開昭61-53598号公報には、支持体と、その上に設けられた合成シリカ、屈折率1.44~1.55の微粒子及び水溶性樹脂からなる透明層を有する記録用シートが開示されている。合成シリカは、通常10nmを超える一次粒子径を有し、更に二次粒子は数100nmの粒径となる。このような二次粒子は、光を散乱し易く、従ってこのような粒子を含む記録用シートは、十分に高い光透過率を示さない。更に、透明層が大きな二次粒子のため比較的多きな空孔を有するので、インクしみやインク溜まりの発生を十分に防止することができない。

【0010】上記問題を解決する記録用シートとして、特開平7-276789号公報に、無機微粒子と水溶性樹脂とから形成された高い空隙率の三次元構造を有する色材受容層が透明支持体上に設けられた記録用シートが提案されている。この構成により、上記インキ吸収性と混色しみの抑制が充分で、解像度が高い画像を得ることができるとされている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高い透明性と優れた色材固定性を示す無機微粒子及び水溶性樹脂からなる色材受容層を備えた記録用シートを提供することを主な目的とする。

【0012】なお、無機微粒子及び水溶性樹脂から形成される高い空隙率の色材受容層で用いられる無機微粒子は一般に粒子が小さく、また色材受容層中の粒子の含有量も大きい。そして、このような色材受容層を形成するための材料を含有する塗布液を塗布した際、塗布層を乾燥させている間にヒビ割れが発生する場合があることが本発明者の検討により明らかとなった。そして、このヒビ割れは特に、乾燥時間を短縮するために、比較的高い温度で乾燥した場合に発生し易いことも明らかとなった。このヒビ割れを防止する方法として、特開平9-1

09545号公報に、塗布液のバインダーの粘度を比較的高くする方法が提案されているが、この方法では、塗布ムラ等が発生し易く、色材受容層の塗布形成の作業性の低下につながるため好ましくない。また、この方法は、ヒビ割れ防止効果においても十分とは言えない。

【0013】上記色材受容層のヒビ割れを防止するため、本発明者は検討を重ね、塗布層のヒビ割れは、支持体上に色材受容層形成用塗布液を塗布した後、その乾燥途中、即ち恒率乾燥から減率乾燥へ移行する時期に発生することが明らかとなった。この知見を基に、本発明者は更に検討を重ね、減率乾燥状態が始まる前の恒率乾燥の状態において、できるだけ早く塗布層の膜強度を高めるようにして調製した記録用シートの発明を完成した。この発明は、特開平9-296285号明細書に記載されている。なお、この出願では、シランカップリング剤を多孔質膜上に塗布し耐水性を付与した例が示されているが、本発明者が検討を重ねた結果、架橋剤と同時に媒染剤を塗布することによっても耐水性の向上が可能なることを見出し、本発明に到達した。

【0014】従って、本発明はインクジェット記録、熱転写記録又は電子写真記録により画像シートを得ることができ、そして、塗布乾燥時にヒビ割れが発生しにくく、簡易に形成することができる耐水性に優れた色材受容層を有する記録用シートを提供することをその目的とする。

【0015】特に、本発明は、液状インクを迅速に吸収することによりインクの吸収ムラを防止し、またインクしみやインク溜まりを発生させることなく、精細な画像を形成することが可能で、また塗布乾燥時にヒビ割れが発生することなく、簡易に形成することができる耐水性に優れた色材受容層を備えた特にインクジェット記録に適した記録用シートを提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に色材受容層が設けられている記録用シートにおいて、該色材受容層が無機微粒子と媒染剤とを含む水溶性樹脂の硬化膜であることを特徴とする記録用シートにある。本発明はまた、色材受容層が、無機微粒子及び水溶性樹脂を含む塗布液を支持体上に塗布し、その塗布と同時に、あるいは塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、水溶性樹脂を架橋できる架橋剤と媒染剤とを含む溶液を付与し、硬化させることにより得られた層である上記の記録用シートにもある。本発明はまた、色材受容層が、無機微粒子及び水溶性樹脂を含む塗布液と、架橋剤を含む溶液とを、架橋剤と反応しない材料からなるバリアー液（但し、架橋剤を含む溶液もしくはバリアー液の少なくとも一方に媒染剤を含有させる）を挟んだ状態で支持体上に同時塗布し、硬化させることにより得られた層である上記の記録用シートにもある。

【0017】本発明の記録用シートの好ましい態様は下

記のとおりである。

- (1) 架橋剤がホウ素化合物（特に、硼砂）である。
- (2) 無機微粒子が、平均1次粒子径が20nm以下（好ましくは、10nm以下、特に3～10nmの範囲）のシリカ微粒子である。
- (3) 水溶性樹脂がポリビニルアルコールもしくはゼラチンである。
- (4) 無機微粒子と水溶性樹脂との重量比が1.5:1～10:1（無機微粒子：水溶性樹脂）の範囲にある。
- (5) 色材受容層が40～80%の空隙率（特に50～80%の空隙率）を有する。
- 【0018】(6) 記録用シートがインクジェット記録用である。
- (7) 架橋剤含有溶液の色材受容層上の塗布量が、架橋剤換算量で、0.01～10g/m<sup>2</sup>の範囲（特に、0.05～5g/m<sup>2</sup>の範囲）にある。
- (8) 色材受容層が三次元網目構造を有する。
- (9) 色材受容層が30%以下のヘイズを有する。
- (10) 色材受容層の層厚が10～50μmであるインクジェット記録用の上記記録用シート。
- (11) 色材受容層の層厚が0.1～10μmである電子写真用又は感熱記録用の上記記録用シート。
- (12) 色材受容層に含まれる媒染剤が塩基性ポリマーである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の記録用シートは、支持体と、支持体上に形成された色材受容層とからなる基本構成を有し、例えば下記のようにして製造することができる。

【0020】支持体として使用できる材料としては、プラスチック等の透明材料を用いても、紙等の不透明な材料を用いても良い。本発明では、色材受容層の透明性を生かす上で、支持体は透明支持体または高光沢の不透明支持体であることが好ましい。透明支持体として使用できる材料としては、透明でOHPあるいはバックライトディスプレイで使用する時の輻射熱に耐える性質を有する材料が好ましい。このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、そしてポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。これらの中でポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の厚さについては、特に制限はないが、50～200μmのものが取り扱い易く好ましい。

【0021】高光沢の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方

法に従って測定することにより求められる値である。高光沢の不透明支持体の例としては、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢の紙；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、あるいはポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした高光沢の（表面カラー処理等を行なう）フィルム、あるいは上記各種紙、上記透明プラスチックフィルムまたは白色顔料等を含有プラスチックの表面に、白色顔料を含有するか、あるいは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられたフィルム等を挙げることができる。さらに、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成したカルシウム含有発泡PET）も挙げることができる。また銀塩写真用支持体として一般的に使用されているポリオレフィンコート紙（表面に白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体等）、あるいは金属蒸着層等が設けられた特種紙等を、好適に使用することができる。特に白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられた紙支持体、白色顔料含有ポリオレフィン層が設けられたポリエステル（好ましくはPET）フィルム、白色顔料含有ポリエステルフィルムあるいは白色顔料含有発泡ポリエステルフィルムが好ましい。不透明支持体の厚さはについても、特に制限はないが、50～200μmのものが取り扱い易く好ましい。

【0022】支持体としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理を施したものを使用してもよい。

【0023】本発明の記録用シートの色材受容層は、無機微粒子と水溶性樹脂とを含む塗布液を支持体上に塗布する際、該塗布と同時に、あるいは該塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に塗布層上に、架橋剤と媒染剤を含む溶液を付与し、硬化させることにより得られる水溶性樹脂が架橋剤により硬化した層であることが好ましい。

【0024】また、本発明の記録用シートの色材受容層は、無機微粒子及び水溶性樹脂を含む塗布液と、架橋剤を含む溶液とを、架橋剤と反応しない材料からなるバリアー液（但し、架橋剤を含む溶液もしくはバリアー液の少なくとも一方に媒染剤を含有させる）を挟んだ状態で支持体上に同時塗布し、硬化させることにより得ることもできる。

【0025】水溶性樹脂の例としては、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂であるポリビニルアルコール（PVA）、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロ

ース(CMC)等]、キチン類、及びデンプン;エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)及びポリビニルエーテル(PVE);そしてアミド基またはアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド(PAAM)およびポリビニルピロリドン(PVP)を挙げることができる。また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩及びゼラチン類を挙げることができる。

【0026】無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、白雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ベーマイト、擬ベーマイト等を挙げることができる。透明性を低下させない点から、屈折率が1.40~1.60の範囲にあるものが好ましい。これらの中でシリカ微粒子が好ましい。また無機微粒子の平均一次粒子径は20nm以下(好ましくは10nm以下、特に3~10nm)のものが一般的であり、屈折率は1.45付近であることが好ましい。

【0027】シリカ粒子は、表面のシラノール基による水素結合により粒子同士が付着しやすい為、上記のように平均一次粒子径が特に10nm以下の場合に特に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性が向上する。シリカ粒子は製造法により、湿式法粒子と乾式法粒子とに大別される。湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方の乾式法は、ハロゲン化ケイ素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークにより加熱還元酸化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)で無水シリカを得る方法が主流である。これらの方法で得られる含水シリカ及び無水シリカは、表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、それぞれ異なった性質を示すが、無水珪酸(無水シリカ)の場合には、特に空隙率が高い三次元構造を形成し易く好ましい。この理由は明らかではないが、表面のシラノール基の密度が含水シリカの場合には5~8個/nm<sup>2</sup>と多く粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方の無水シリカの場合は2~3個/nm<sup>2</sup>と少ない為、粗な軟凝集(フロキュレート)となり空隙率が高い構造になるためであると推定される。

【0028】透明性の観点から、シリカ微粒子に組み合わせる樹脂の種類が重要であり、無水シリカを用いる場合は、水溶性樹脂として、PVA、特に低ケン化度(好ましくはケン化度が70~90%)のPVAが光透過性の点から好適である。PVAは、構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ粒子表面のシラノール基が水素結合を形成して、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成し易くし、これにより、空隙

率の高い構造の色材受容層が形成されと考えられる。このようにして得た多孔質層はインクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し且つインクにじみやインク溜まりの無い精細な記録が可能であるばかりでなく、感熱記録における色材、そして電子写真記録におけるトナーを強固に接着できる。この理由は、色材やトナーが多孔質層の細孔内に浸透し、その結果として三次元網目構造に起因する形状的なアンカー効果が発生し、これにより色材等を強固に固定する為であると理解される。また、無機微粒子の割合が多くなる為、耐熱性が高く電子写真記録に於ける耐エンボス性も高いという特徴がある。

【0029】無機微粒子(好ましくはシリカ微粒子)と水溶性樹脂の比率(PB比:水溶性樹脂の重量1に対する無機微粒子の重量)は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積(単位重量当たり)が大きくなる。PB比が10を超えると、膜強度、乾燥時のヒビ割れに対する効果が無く、一方、1.5未満では空隙が樹脂で塞がれ易く、空隙率が減少してインク吸収性能が低下する。この為、PB比は1.5~10の範囲が好適である。特にOHPフィルムのように、記録用シートの画像に手で直接触れることが多い場合には、色材受容層は充分な膜強度を示す必要がある。この場合、PB比は5以下であることが特に好ましく、またインクジェットプリンタで高速インク吸収性を得る為にはPB比は2以上であることが好ましく、特に2~5の範囲にあることが好適である。

【0030】例えば、平均一次粒子径が10nm以下の無水シリカと水溶性樹脂をPB比が2~5で水溶液中に完全に分散した塗布液を塗布乾燥した場合、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔が30nm以下、空隙率が50%以上、細孔比容積0.5mL/g以上、そして比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0031】本発明の記録用シートの色材受容層は、無機微粒子及び水溶性樹脂を主成分とする層(多孔質層)に、架橋剤と媒染剤とが付与され、架橋剤により水溶性樹脂が硬化した層である。架橋剤の付与は、上記多孔質層形成用塗布液が塗布されると同時に、あるいは多孔質層形成用塗布液層が減率乾燥速度を示すようになる前に行なわれることが好ましい。この操作により、多孔質層形成用塗布液の塗布層が乾燥する間に発生するヒビ割れを効果的に防止することができる。即ち、上記多孔質層形成用塗布液が塗布されたと同時に、あるいは塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、架橋剤含有溶液が塗布層内に浸透し、塗布層内の水溶性樹脂と速やかに反応し、水溶性樹脂を高分子化(硬化)させることにより、塗布層の膜強度を即時に大幅に向上させる。その結果、上記多孔質層形成用塗布液の塗布層の乾燥時に発生

するヒビ割れを効果的に防止することができる。

【0032】本発明の記録用シートの色材受容層の形成に用いられる架橋剤の例としては、硼砂、硼酸、硼酸塩（例、オルト硼酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ）、メタ硼酸塩（例、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四硼酸塩（例、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例、 $\text{KB}_5\text{O}_{14}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{15}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_{15}$ ）、グリオキサール、メラミン・ホルムアルデヒド（例、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート等を挙げることができる。これらの中で硼砂、硼酸あるいは硼酸塩が好ましい。硼砂、硼酸、硼酸塩は、水溶性樹脂としてポリビニルアルコールと組み合わせて使用することが、速やかに架橋反応を起こすので好ましい。

【0033】水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている、下記の化合物を架橋剤として用いることができる。ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホン-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホンアセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載されているアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載されているカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンジアミン系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等。なお、これらの硬膜剤（架橋剤）は単独でも、また二種以上組み合わせて用いることもできる。

【0034】架橋剤の溶液は、架橋剤を水及び／又は有機溶剤に溶解して調製される。架橋剤溶液中の架橋剤濃度は、0.05～10重量%が好ましく、特に0.1～7重量%が好ましい。架橋剤の溶媒としては、一般に水が使用される。有機溶剤としては、架橋剤が溶解するものであれば任意に使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；トルエン等の芳香族溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル、及びジクロロメタン等のハロゲン化炭素系溶剤等を挙げることができる。

【0035】なお、本発明では架橋剤と共に媒染剤を塗布することにより耐水性を向上させている。媒染剤を多孔質層形成用塗布液に添加すると、シリカなどの無機微粒子の表面のアニオン電荷と媒染剤のカチオン性のため凝集を生じる場合があるが、それぞれを独立した溶液として調製し、塗布する方法を利用すれば、シリカなどの無機微粒子の凝集の心配がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。

【0036】媒染剤としては、アミド基、イミド基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、1級アンモニウム塩基、2級アンモニウム塩基、3級アンモニウム塩基、4級アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも1種のカチオン基を含有する化合物であり、その例として、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリエチレニミン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体等を挙げることができる。これらの化合物は、分子量は1000～20000程度が好ましい。分子量が1000未満では耐水性が不十分となる傾向があり、20000以上では粘度が高くなり、ハンドリング適性が不良となる。

【0037】本発明の記録用シートの製造に際しては、無機微粒子及び水溶性樹脂を主成分とする塗布液（多孔質層形成用塗布液）を支持体上に塗布した際、該塗布層がヒビ割れを起こさないように架橋剤を付与し、速やかに塗布層の膜強度を向上させ、また同時に媒染剤を付与し耐水性を向上させる方法を利用することが望ましい。実際には、無機微粒子と水溶性樹脂とを主成分とする塗布液の塗布と同時に架橋剤と媒染剤とを含む溶液を塗布するか（この場合、無機微粒子と水溶性樹脂とを主成分とする塗布液と架橋剤と媒染剤とを含む溶液との間に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー液を介在させることが望ましい。なお、この場合には、媒染剤はバリアー液に含有させてもよい）、あるいは無機微粒子と水溶性樹脂とを主成分とする塗布液を塗布した後、速やかに架橋剤と媒染剤とを含む溶液を付与する方法を利用することが望ましい。

【0038】次に、無機微粒子と水溶性樹脂とを主成分とする塗布液（多孔質層形成用塗布液）を塗布した後、

その塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に速やかに架橋剤と媒染剤とを含有する溶液を付与する方法について説明する。

【0039】多孔質層形成用塗布液は、例えば平均一次粒子径10nm以下のシリカ微粒子を水中に添加して（例、10～20重量%）、高速回転湿式コロイドミル（例、クレアミックス（エム・テクニク（株）製））を用いて、例えば10000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件で20分間（好ましくは10～30分間）分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液（例えば、シリカの1/3程度の重量のPVAとなるように）を加え、更に上記と同じ条件で分散を行なうことにより得ることができる。このようにして得られた塗布液は、均一ゾルであり、これを下記の塗布方法により、支持体上に形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質層を得ることができる。

【0040】多孔質層形成用塗布液の塗布は、例えば、所望によりさらに帯電防止剤等を加えて得られた塗布液を、支持体（フィルム）上に塗布することにより実施することができる。塗布は、例えばエクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法で行なうことができる。

【0041】多孔質層形成用塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、塗布層上に、本発明の架橋剤と媒染剤とを含む溶液を、上記多孔質層形成用塗布液と同様の方法で塗布し、乾燥して、本発明の硬化された色材受容層を得ることができる。なお、架橋剤と媒染剤とを含む溶液はスプレー等の方法で付与してもよい。

【0042】上記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前とは、通常、塗布直後から数分の間であり、この間においては塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である、恒率乾燥速度を示す。このような恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧（707～712頁、丸善株式会社発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0043】本発明の記録用シートの色材受容層は、多孔質層形成用塗布液の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示している間に、架橋剤と媒染剤とを含有する溶液を塗布またはスプレー等の方法で付与することにより好ましく製造される。多孔質層形成用塗布液の塗布後乾燥は、一般に、50～180℃で0.5～10分間（特に0.5～5分間）行なわれる。この乾燥時間は、当然塗布量により異なるが、上記範囲が適当である。

【0044】多孔質層形成用塗布液の塗布層には、その塗布層が恒率乾燥速度を示す期間内に、架橋剤と媒染剤とを含有する溶液に該塗布層を有する支持体を浸漬することにより、あるいは塗布層に、架橋剤と媒染剤とを

有する溶液をスプレー塗布することにより、多孔質層形成用塗布液の塗布層中に架橋剤と媒染剤とを導入することもできる。架橋剤と媒染剤とを含有する塗布液の塗布に際しては、上記の方法の他に、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法を利用することができるが、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータ、バーコータ等を用いて塗布層にコータが直接接しない方法を利用することが好ましい。

【0045】架橋剤と媒染剤とを含有する塗布液の色材受容層上の塗布量は、架橋剤換算で0.01～10g/m<sup>2</sup>の範囲が一般的であり、0.05～5g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。架橋剤と媒染剤とを含有する塗布液の塗布後、塗布層は一般に40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥及び硬化が行なわれる。40～150℃で1～20分間で加熱することが好ましい。例えば、架橋剤として珪砂や硼酸を使用する場合には、60～100℃での加熱を5～20分間行なうことが好ましい。

【0046】次に、本発明の記録用シートの色材受容層の別の形成方法である、無機微粒子及び水溶性樹脂を主成分とする塗布液（多孔質層形成用塗布液）の塗布と同時に架橋剤と媒染剤とを含む溶液を塗布する方法について説明する。この方法は、多孔質層形成用塗布液そして架橋剤と媒染剤とを含有する溶液を、多孔質層形成用塗布液が支持体と接触するようにして、支持体上に同時塗布し、硬化させることにより得ることができる。多孔質層形成用塗布液及び架橋剤と媒染剤とを含有する溶液の同時塗布は、例えば、例えばエクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータを用いる塗布方法で行なうことができる。同時塗布（重層塗布）後の乾燥は、一般に、塗布層を40～150℃で0.5～10分間加熱することにより行なわれ、塗布層は硬化する。硬化層を、更に40～100℃で0.5～5分間加熱することが好ましい。例えば、架橋剤として珪砂や硼酸を使用する場合は、60～100℃で5～20分間加熱することが好ましい。

【0047】上記重層塗布を、例えばエクストルージョンダイコータで行なった場合、二種の塗布液はエクストルージョンダイコータの吐出口附近で、即ち支持体上に移る前に重層が形成される。そして、二層の塗布層（重層）が支持体に移る際に、すでに二層の界面で架橋反応が起こりやすいため、エクストルージョンダイコータの吐出口付近で吐出塗布液の混合による増粘が発生し易くなり、塗布操作に支障をきたす場合がある。従って、上記の同時塗布を行なう際は、多孔質層形成用塗布液及び架橋剤と媒染剤とを含有する溶液の塗布と共に、さらに架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層（中間層液）を、両塗布液の間に介在させるようにして同時三層



塗布することが好ましい。バリアー層液は、架橋剤と反応せず液膜を形成できるものを選択すれば良い。例えば、架橋剤と反応しない水溶性樹脂（増粘剤として使用）を微量含む水溶液や水を挙げることができる。塗布性を考慮して用いるポリマーの例としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等を挙げることができる。なお、前述のように、このバリアー層液に媒染剤を含有させることもできる。

【0048】塗布乾燥後、得られた色材受容層は、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどを用い、加熱加圧下にロールニップ間を通すことにより、表面平滑性、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、このような処理は空隙率を低下させるため（即ちインク吸収性が低下するため）、空隙率の低下が少ない条件を設定して行なう必要がある。

【0049】上記のようにして得られる色材受容層の層厚は、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、これは塗膜の空隙率との関連で決定する必要がある。例えばインク量が  $8 \text{ nL/mm}^2$  で、空隙率が60%の場合であれば膜厚が約  $15 \mu\text{m}$  以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層は  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲の膜厚を持つことが好ましい。感熱転写や電子写真方式の場合には、色材あるいはトナーを表面に吸着することから、薄膜で十分であり、色材受容層は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の膜厚を持つことが好ましい。\*

(1) 多孔質層（架橋前色材受容層）形成用塗布液の組成（以下の全ての塗布液の配合量を示す重量部の値は、全て固形分又は不揮発分を表わす）

①無水シリカ微粒子（平均1次粒子径： $7 \text{ nm}$ 、10重量部

表面シラノール基： $2 \sim 3 \text{ 個/nm}^2$ 、屈折率： $1.45$ 、

商品名：アエロジル300（日本アエロジル（株）製）

②ポリビニルアルコール（ケン化度： $81.8\%$ 、3.3重量部

重合度： $4000$ 、商品名：PVA440（クラレ（株）製）

③イオン交換水 138.0重量部

【0055】①のシリカ微粒子を、③のイオン交換水（73.3重量部）中に添加して、高速回転湿式コロイドミル（クレアミックス（エム・テクニク（株）製））を用いて、 $10000 \text{ rpm}$  の条件で20分間分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液（イオン交換水の残り62.7重量部に溶解させたもの）を加えて、更に上記と同じ条件で分散を行なって多孔質層形成用塗布液を得た。

【0056】上記塗布液を  $200 \mu\text{m}$  の厚みの写真印画紙用ラミネート紙の表面に、エクストルージョンダイコ※

(2) 礫砂含有溶液

①礫砂

1重量部

②界面活性剤

0.2重量部

（商品名：F-144D、大日本インキ化学工業（株）製）

\*【0050】色材受容層を主として構成する無機微粒子と水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材でも良いし複数の素材の混合系でもよい。また色材受容層は主として上記無機微粒子と水溶性樹脂からなるがそれ以外に粒子の分散性を高める為に各種の無機塩類、PH調整剤として酸やアルカリを含んでいてもよい。また塗布適性や表面品質を高める目的で各種の界面活性剤を使用してもよい。表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する為、あるいは電子写真法に於いて表面電気抵抗を調整する為に、イオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を含んでいてもよい。また表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。更にまた色材の劣化を抑制する目的で各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャーを含んでいてもよい。

【0051】また、色材受容層と支持体の間に接着性を高めたり、電気抵抗を調整する等の目的で支持体の下に下塗層を設けてもよい。なお、色材受容層は、支持体の片面のみに設けても良いし、また記録用シートのカール等の変形を抑制する為に、支持体の両面に設けても良い。OHP等で用いる場合で、色材受容層を支持体の片面のみに設ける場合は、その反対面あるいは両面に光透過性を高めるために、反射防止膜を設けても良い。

【0052】

【実施例】

【0053】【実施例1】下記の方法により、インクジェット記録用の色材受容層を備えたシートを作製した。

【0054】

【表1】

※一タを用いて  $200 \text{ cc/m}^2$  の塗布量で塗布し、熱風乾燥機により  $80^\circ\text{C}$ （風速  $3 \text{ m/秒}$ ）で3分間乾燥した。塗布層は、この期間、恒率乾燥速度を示した。この3分間の乾燥後、直ちに下記（2）の礫砂含有溶液に、この塗布層を1秒間浸漬させ、 $80^\circ\text{C}$  で10分間乾燥した。これにより乾燥膜厚が  $27 \mu\text{m}$  の色材受容層を形成した。

【0057】

【表2】



## ③ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・二酸化

イオウ共重合物

## ④イオン交換水

【0058】[実施例2] 実施例1の珪砂含有溶液において、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・二酸化イオウ共重合物の代わりに、ポリアリルアミンを用いた以外は同様にしてインクジェット記録用シートを作製した。

【0059】[実施例3] 実施例1の珪砂含有溶液において、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・二酸化

中間層形成用塗布液

## ①ヒドロキシプロピルメチルセルロース

(メトロース90SH; 粘度グレート100000

(信越化学工業(株)製))

## ②界面活性剤(商品名:F-144D

大日本インキ化学工業(株)製)

## ③イオン交換水

【0062】実施例1において、上記中間層形成用塗布液を中間層として多孔質形成用塗布液と架橋剤溶液とを同時三層塗布した。3スリットの吐出口を持つエクストルージョンダイコーターを用い、支持体に接する側から、多孔質形成用塗布液200cc/m<sup>2</sup>、中間層形成用塗布液30cc/m<sup>2</sup>、架橋剤溶液15cc/m<sup>2</sup>の塗布量で同時三層塗布し、80℃で10分間乾燥した。これにより膜厚が27μmの色材受容層を形成した。

【0063】[比較例] 実施例1において、珪砂含有溶液がジアリルジメチルアンモニウムクロライド・二酸化イオウ共重合物を含まない以外は同様にしてインクジェット記録用シートを作製した。

【0064】[インクジェット記録用シートの評価] 上記で得られたインクジェット記録用シートについて、以下の測定方法によってそのインクジェット記録適性を評価した。

## (1)ヘイズ

ヘイズメーター(HGM-2DP; スガ試験機(株)製)を用い平行光線透過率を測定し、ヘイズを測定した。なお、ヘイズは、その測定を容易にするために、各実施例、比較例において支持体として使用した写真印画紙用ラミネート紙の代わりに厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に色材受容層を形成して得られた記録用シートを用いて測定した。

## 【0065】(2)空隙率

水銀ポロシメータ(商品名:ポアサイザー9320-PC2、(株)島津製作所製)を用いて測定し、空隙率分布を得て、その平均値を計算した。

## (3)光沢度

各記録用シートについて、JIS-P-8142(紙及※

## 1.4重量部

## 97.4重量部

\*化イオウ共重合物の代わりに、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムクロライド重合物を用いた以外は同様にしてインクジェット記録用シートを作製した。

【0060】[実施例4] 下記の方法により、インクジェット記録用シートを作製した。

【0061】

【表3】

## 5.5重量部

## 2.0重量部

## 992.5重量部

※び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って、光沢度を測定した。

## 【0066】(4)インク吸収速度

インクジェットプリンタ(商品名:PM-700C、セイコーエプソン(株)製)により、記録用シートへのY(黄)、M(マゼンタ)、C(シアン)、K(黒)、B(青)、G(緑)及びR(赤)のベタ印字し、その直後(約10秒後)に紙を接触押圧し、インクの紙への転写の有無で下記のように判定した。

AA:紙にインキの一部が転写されなかった。

CC:紙にインキの一部が転写された。

## 【0067】(5)ヒビ割れの発生

各記録用シートを目視で観察し、表面に発生したヒビ割れの有無、及びその大きさに従い、下記のように評価した。

AA:ヒビ割れが見られない

BB:1~2mmの長さのヒビ割れが見られる

CC:3mm以上の長さのヒビ割れが見られる

## 【0068】(6)耐水性

インク吸収速度の測定と同じプリンタを用いて記録用シート上に同じ印画パターンを形成させ、3時間放置後、水中に一分間浸し、インクの流れ具合を目視で観察し、下記のように評価した。

AA:染料が全く流れなかった

BB:全体的に染料が流れ色濃度が薄くなっている

CC:染料がほぼ完全に流れている

【0069】上記評価の結果を下記の第1表に示す。

【0070】

【表4】

第1表

ヘイズ	空隙率	光沢度	インク	ヒビ割れ	耐水性
-----	-----	-----	-----	------	-----

		(10)			特開平11-192777	
17					18	
	(%)	(%)	(%)	吸収速度		
実施例1	12.1	62	52	AA	AA	AA
実施例2	11.9	60	53	AA	AA	AA
実施例3	11.8	61	50	AA	AA	AA
実施例4	11.2	61	51	AA	AA	AA
比較例	12.0	61	52	AA	AA	BB

【0071】

【発明の効果】本発明の色材受容層を備えた記録用シートは、特にインクジェット記録において液状インクを早く吸収し、インク滲みやインク溜まりの無い精細な画像が得ることができるのみならず、多孔質層である色材受容層をヒビ割れの発生を起すことなく、耐水性に優れた高画質の画像を簡易に形成することができる。また、

10 本発明の記録シートの色材受容層の吸収性、滲み防止に優れていることから、熱転写記録や電子写真記録の各種記録方式においても、色材あるいはトナーの接着性が向上する。従って、本発明の記録用シートは、種々の記録方法に適し、かつ生産性に優れた記録用シートであるといえる。